

Transformation adiabatique

a) Equation de la transformation adiabatique :

Au cours d'une transformation adiabatique, le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur, où : $Q = 0$

Dans cette transformation, toutes les variables d'état P , V et T changent au même temps.

Du 1er principe, on a :

$$dQ = C_v .dT + PdV = 0 \Rightarrow C_v dT = - P dV.$$

$$dQ = C_p .dT -V.dP = 0 \Rightarrow C_p dT = V dP$$

$$\text{Où : } \gamma = C_p/C_v = V dP / P dV \Rightarrow \gamma P dV + V.dP = 0$$

Par intégration de cette relation, on obtient :

$$\int dP / P + \gamma \int dV/V = C \Rightarrow \ln P + \gamma \ln V = \ln C$$

Alors, l'équation de la transformation adiabatique est la suivante :

$$P.V^\gamma = Cte$$

Où, P est la pression, V est le volume

C_p c'est la chaleur spécifique à pression constante, C_v est la chaleur spécifique à volume constant, γ est l'index adiabatique et R est la constante universelle des gaz parfaits.

Pour une transformation adiabatique :

$$(P, V) \quad P V^\gamma = C^{te}$$

$$(T, V) \quad T V^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$(P, T) \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{te}$$

Travail

On a :

$$W_{1-2} = \int_1^2 P.dV$$

Multipliant par V^γ et divisant par V^γ , P et V varient mais $P.V^\gamma = Cte$ et on peut donc le ressortir de l'intégrale :

$$W_{1-2} = P.V^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V} = \left[P.V^\gamma \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_1^2$$

$$W_{1-2} = \left[\frac{P.V}{1-\gamma} \right]_1^2$$

Donc :

$$W_{1-2} = \frac{P_1.V_1 - P_2.V_2}{\gamma - 1}$$

Calcul de la quantité de chaleur :

La transformation est adiabatique, donc pas de variation de la quantité de chaleur.

$$Q_{12}=0$$

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

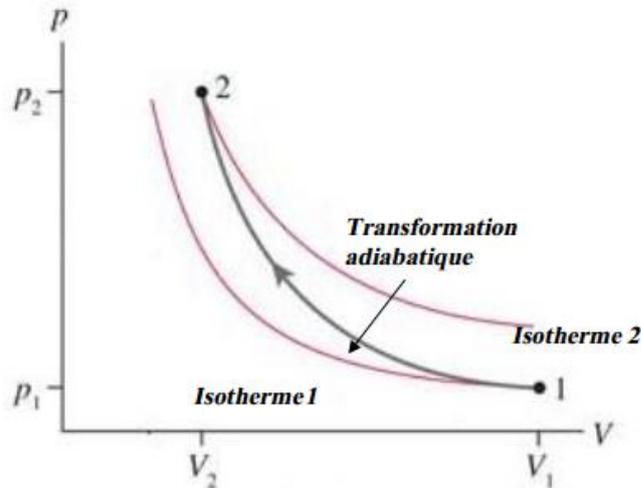
$$\Delta U = n C_v(T_2 - T_1) = W_{12}$$

$$\Delta H = Q_p = n C_p(T_2 - T_1)$$

On a: $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$; alors $C_p = \gamma C_v$

Donc ;

$$\Delta H = \gamma n C_v(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$



Représentation graphique d'une transformation adiabatique.

Deuxième principe de la thermodynamique

Introduction

Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne peut pas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée.

L'expérience montre que lorsqu'on met en contact un corps chaud A à la température T_A avec un corps froid B à la température T_B ; tout de suite le corps A se refroidit tandis que le corps B se réchauffe et cela se poursuit jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température (équilibre thermique). La transformation inverse, n'est pas interdite par le premier principe ; d'où le besoin de disposer d'un deuxième principe qui pourra nous renseigner sur le sens des évolutions des systèmes.

Nécessité d'un deuxième principe:

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles. Il faut donc introduire un second principe dit aussi **principe d'évolution** déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite **entropie (S)**.

Notion d'entropie L'entropie est une fonction d'état qui sert à mesurer le degré de désordre d'un système. Elle nous permet de pouvoir définir le sens d'une transformation. Plus on a de variation d'Entropie, plus il faut d'énergie pour avoir un échange entre deux systèmes, c'est à dire avoir une différence de température.

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximalisation.

L'entropie S d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où : $\Delta S > 0$.

- L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

Exemple : Fusion de la glace Voir la figure 1, lorsque le flocon de neige (glace) fond, il devient plus désordonné et moins structuré. L'agencement systématique de molécules dans la structure cristalline est remplacé par un mouvement plus aléatoire et non ordonné des molécules sans sens fixes. Son entropie augmente car il reçoit de la chaleur. L'entropie est une mesure du désordre. Ainsi, il n'est pas surprenant que l'entropie d'une substance est plus basse en sa phase solide et la plus élevée en sa phase gazeuse.

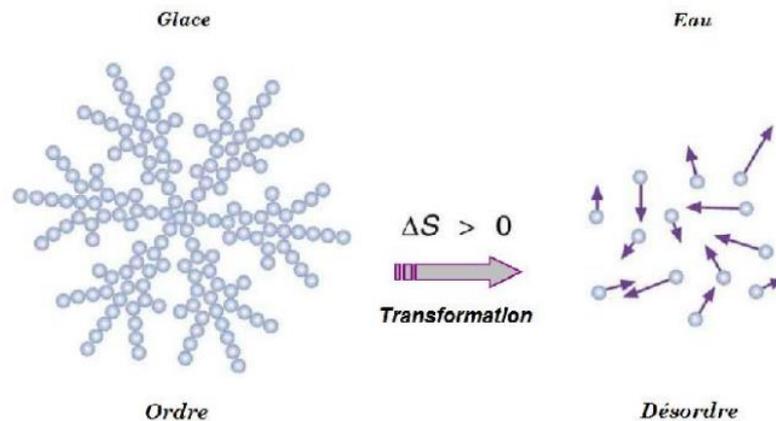


Figure 1 L'accroissement de l'entropie d'un système lors d'une transformation

Transformations réversibles L'entropie est désignée par S , son unité est [kJ/K], la variation élémentaire d'entropie d'un système thermodynamique est définie par :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Notez que nous avons effectivement défini la variation d'entropie à la place de l'entropie, tout comme nous avons défini la variation d'énergie interne à la place de l'énergie elle-même lorsque nous avons développé le 1^{er} principe. Donc, l'entropie ne dépend que des états initial et final de la transformation c.à.d. qu'elle ne dépend pas du chemin suivi.

Enoncés du second principe

Enoncé de CLAUSIUS : Il est déduit de l'exemple suivant : Expérimentalement, une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide vers une source chaude.

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état, extensive, non conservative, telle que sa variation au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :

$$dS = \delta S_{Tr} + \delta S_{Pr}$$

Avec

$$\delta S_{Tr} = \frac{\delta Q}{T_e}$$

Où : S est l'entropie du système,

$\delta S_{Pr} > 0$ Pour une transformation irréversible,

$\delta S_{Pr} = 0$ Pour une transformation réversible,

δS_{Tr} : Entropie reçue par le système,

δS_{Pr} : Entropie produite (créée) dans le système lors de la transformation,

δQ : Quantité de chaleur reçue par le système,

T_e : Température du milieu extérieur.

Si **la transformation est irréversible**, elle conduit nécessairement à produire de l'entropie ($\delta S_{Pr} > 0$). Dans le cas d'une **transformation réversible** la production d'entropie s'annule ($\delta S_{Pr} = 0$).

Enfin, une transformation qui aboutirait à une production d'entropie négative est impossible. C'est en cela que le deuxième principe est **un principe d'évolution** : son application nous dira si une transformation est possible ou pas, et dans quel sens elle se fera. En résumé, **l'entropie est créable** (donc non conservative), mais **indestructible**. En pratique, toutes les transformations réelles sont irréversibles, et conduisent donc à **créer de l'entropie**. L'entropie étant une fonction d'état, sa variation δS lors d'une transformation quelconque entre deux états d'équilibre ne dépend que de **l'état initial** et de **l'état final** du système, et non du chemin suivi. Le calcul de la variation d'entropie du système est basé sur cette propriété ; en effet, si l'on imagine une transformation réversible entre le même état initial et le même état final que la transformation réelle, on obtient :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

Où, $\delta Q_{rév}$ est la quantité de chaleur reçue dans le cas de la transformation réversible.

Calcul de la variation d'entropie

On peut calculer l'entropie d'un système thermodynamique selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

1. Transformation réversible isotherme

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$W = - \int_1^2 P dV = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\text{Donc : } Q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{On aura : } \boxed{\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

2. Transformation réversible isobare

$$\text{à } P = \text{cste} ; dQ_{rev} = dQ_p = n C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_p}{T} = \int_1^2 n C_p \frac{dT}{T}$$

$$\text{Si } C_p = \text{cste} \text{ , on aura : } \boxed{\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

3. Transformation réversible isochore

$$\text{à } V = \text{cste} ; dQ_{rev} = dQ_V = n C_V dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_V}{T} = \int_1^2 n C_V \frac{dT}{T}$$

Si $C_V = \text{cste}$, on aura :

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4. Transformation réversible adiabatique

$$dQ_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_V}{T} = 0$$

Nouvelles expressions de l'entropie

a) Entropie en fonction des variables T et V :

Selon le 1^{er} principe de la thermodynamique : $dU = dQ + dW$

Donc : $dW = -PdV$

Selon le 2^{ème} principe de la thermodynamique : $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow n C_v dT = TdS - PdV$$

Pour une mole de gaz parfait : $PV = n R T \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$

Donc : $C_v dT = TdS - \frac{RT}{V} dV$

$$\Rightarrow \boxed{dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}} \dots \dots \dots (1)$$

b) Entropie en fonction des variables T et P :

Selon le 1^{er} principe de la thermodynamique : $dH = dU + d(PV)$

$$\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

Or : $dU = TdS - PdV$

$$\Rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP$$

Pour une mole de gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$

Donc : $C_p dT = TdS + RT \frac{dP}{P}$

$$\Rightarrow \boxed{dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}} \dots\dots\dots (2)$$

Cycle de Carnot

Ce cycle est constitué de deux transformations isothermes et réversibles, séparées par deux transformations adiabatiques et réversibles. Le gaz est toujours supposé parfait et de γ constant.

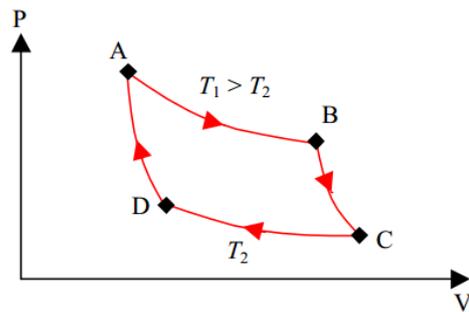
Le cycle représenté est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre ; il est donc moteur ($W < 0$).

Les transformations BC et DA étant adiabatiques

$$Q_{BC} = Q_{DA} = 0$$

U est une fonction d'état. Au cours d'un cycle, états initial et final sont identiques, donc

$$\Delta U = 0 = W + Q_{AB} + Q_{CD}$$



- Q_{AB} est positive (détente isotherme d'un gaz parfait). Elle représente la chaleur donnée par la source de température $T_1 > T_2$ appelée source chaude.
- Q_{CD} est négative (compression isotherme d'un gaz parfait). Elle représente la chaleur donnée par la source de température $T_1 < T_2$ appelée source froide.

L'énergie fournie par la machine est $-W$. l'énergie dépensée pour faire marcher la machine est Q_{AB} . L'énergie perdue est Q_{CD} .

Le rendement est défini par

$$\eta = -\frac{W}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}}$$

Pour la transformation AB :

Le gaz étant parfait, et la transformation isotherme et réversible,

$$Q_{AB} + W_{AB} = 0$$

D'où

$$Q_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P.dV = n.R.T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Pour la transformation CD :

De même,

$$Q_{CD} = n.R.T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

BC et AD sont des transformations adiabatiques et réversibles d'un gaz parfait de γ supposé constant. Ainsi

$$T_1.V_B^{\gamma-1} = T_2.V_C^{\gamma-1}$$

$$T_2.V_D^{\gamma-1} = T_1.V_A^{\gamma-1}$$

Après simplification, il vient

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

D'où l'expression du rendement

$$\eta = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$